

14

- 1 -

(19) Japanese Patent Office (JP) (11) Laid-open patent application

(12) Laid Open Patent Gazette (A) 5-25201

(43) Laid Open 2 February 1993

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	Code	PO Ref. Number	FI	Technical designation
C 08 B	37/00	D	8615-4C	
B 01 J	31/02	102		
C 07 B	61/00	300	7419-4H	

Request for examination not requested

Number of claims 2 (Total 5 pages)

(21) Application No. 3-186553

(22) Filing Date 25 July 1991

(71) Applicant 000230652  
Nippon Kasei KK [Nippon Chemical]  
34 Takayama, Onahama-aza, Iwaki-shi, Fukushima-shi

(72) Inventor K. Yamaura  
Nippon Kasei KK, 34 Takayama,  
Onahama-aza, Iwaki-shi, Fukushima-shi

(72) Inventor T. Sakamoto  
Nippon Kasei KK, 34 Takayama,  
Onahama-aza, Iwaki-shi, Fukushima-shi

(74) Agent Y. Kawaguchi patent attorney (and two others)

(54) **[Title of the invention]**

Method for making highly cyanoethylated pullulan

(57) **[Abstract]**

**[Constitution]** Method for making highly cyanoethylated pullulan of 95-100% cyanoethyl substitution, difficult to achieve by prior methods, by cyanoethylating cyanoethylated pullulan of 50-90% cyanoethyl substitution in a non-aqueous solvent in the presence of a basic catalyst.

**[Benefits]** Highly cyanoethylated pullulan has a high dielectric constant and when used as a binder for EL elements gives EL elements which have high intensity and a long lifetime.

**[Claims]**

**[Claim 1]** Method for making highly cyanoethylated pullulan of 95-100% cyanoethyl substitution, wherein the remaining hydroxyl groups of cyanoethylated pullulan of 50-90% cyanoethyl substitution are cyanoethylated in a non-aqueous solvent in the presence of a basic catalyst.

**[Claim 2]** Method for making highly cyanoethylated pullulan as claimed in claim 1 in which the non-aqueous solvent is acrylonitrile and the basic catalyst is 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene.

**[Detailed explanation of the invention]**

[0001]

**[Field of industrial application]** The present invention relates to a method for making highly cyanoethylated pullulan of 95-100% cyanoethyl substitution.

[0002]

**[Prior art]** Dispersion type electroluminescence (EL) elements commonly have a structure in which there is a backing electrode of aluminum foil, etc., with a reflecting insulating layer of a highly dielectric inorganic powder such as titanium oxide or barium titanate, etc., dispersed in a highly dielectric organic binder formed on this backing electrode; a further light-emitting layer of a fluorescent powder such as zinc sulfide, etc., dispersed in a highly dielectric organic binder is formed on top of this insulating layer, and a transparent electrode of ITO (a mixture of indium oxide and tin oxide), etc., is finally placed as an opposing electrode, so that the fluorescent substance emits light when an alternating current (AC) is applied between the two electrodes.

[0003] There are also EL elements in use which only have a light-emitting layer sandwiched between the backing electrode and the dielectric electrode.

[0004] The binder employed in the fluorescent layer and insulating layer of such EL elements needs to have a high dielectric constant. Cyanoethylated dielectric polymers such as cyanoethylated cellulose, cyanoethylated pobâru, cyanoethylated hydroxyethyl-

cellulose, cyanoethylated pullulan and cyanoethylated starch, etc., have been used as prior binders for EL elements. Of these, cyanoethylated pullulan is particularly preferably used because it is highly heat resistant. These cyanoethylated polymers are commonly made by reacting the hydroxyl groups with acrylonitrile in the presence of an alkali, as described in US Patents 3,161,539 and 3,637,656, etc.; a method of reacting pullulan with acrylonitrile with an alkaline catalyst in the presence of water has also been disclosed as a method for cyanoethylating pullulan, in Japanese Unexamined Patent 56-8601.

[0005] However, the cyanoethylated pullulans given as concrete examples in the disclosure of these methods do not have a very high dielectric constant because the maximum degree of cyanoethyl substitution is about 90%; and they may not be satisfactory as binders for EL elements which are required to have a high intensity. The presence of residual hydroxyl groups also leads to the disadvantages that moisture resistance is poor and the lifetime of the EL elements is short.

[0006] This has led to attempts to increase the degree of cyanoethyl substitution, but hydrolysis of the cyanoethyl groups (hydrolysis of cyanoethyl groups to carboxylic acids or carboxylic acid amides) proceeds as a side reaction when cyanoethylation is performed using an aqueous alkali solution, and it is not possible to achieve 100% cyanoethylation.

[0007]

**[Problem which the invention is intended to solve]**

The present inventors have performed concerted studies into making highly cyanoethylated pullulans with few residual hydroxyl groups, which have a high dielectric constant and when employed as binders in EL elements give EL elements with high intensity and a long lifetime.

[0008]

**[Means for resolving the problem]** The method of the present invention for making highly cyanoethylated

pullulan is a method for making highly cyanoethylated pullulan of 95-100% cyanoethyl substitution, wherein the remaining hydroxyl groups of cyanoethylated pullulan of 50-90% cyanoethyl substitution are cyanoethylated in a non-aqueous solvent in the presence of a basic catalyst.

[0009] The feature of the present invention is that cyanoethylation is performed in a non-aqueous solvent in the presence of a basic catalyst: it appears that the degree of cyanoethyl substitution can be raised in a non-aqueous solvent because it is possible to perform the reaction for a long time without the risk of hydrolysing the cyanoethyl groups.

[0010] In the present invention cyanoethylated pullulan of 50-90% cyanoethyl substitution is used as the starting material. With less than 50% cyanoethyl substitution the reaction takes too much time and becomes industrially disadvantageous. The higher the degree of cyanoethyl substitution of the cyanoethylated pullulan starting material the better, but it is difficult to obtain cyanoethylated pullulan with 90% or more cyanoethyl substitution by the methods proposed in the prior art. The cyanoethylated pullulan used can be a commercially available product, or it can be made by ordinary cyanoethylation in an aqueous solvent in the presence of an alkali catalyst. The aforementioned methods of US Patents 3,161,539 and 3,637,656 and Japanese Unexamined Patent 56-8601, for example, can be employed.

[0011] As the non-aqueous solvent, dimethylformamide, acetone, dichloromethane and acetonitrile, etc., can be employed, but acrylonitrile can also double as the solvent. As the basic catalyst, the organic bases 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DBO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN), potassium carbide, sodium carbide and sodium bicarbonate, etc., can be used; however, DBU is particularly preferred. An organic base which dissolves in the solvent is preferably used so as to facilitate

the reaction; however, it is also possible to employ inorganic bases.

[0012] The method of the present invention for making cyanoethylated pullulan is performed by dispersing or dissolving a pullulan of low cyanoethylation above in a non-aqueous solvent and, with a basic catalyst present in the medium, adding acrylonitrile and reacting preferably at 20-80°C for 1-10 days. The quantity of non-aqueous solvent employed is preferably 5-20 parts by weight to 1 part by weight of cyanoethylated pullulan. Similarly, 5-20 parts by weight of acrylonitrile and 0.01-0.5 equivalents of organic base are preferably employed for 1 part of cyanoethylated pullulan. After the end of the reaction the reaction liquor is neutralized using a suitable acid, and then the solvent is concentrated; the concentrate is dissolved in acetone, followed by repeated recrystallization at least 3 times in a water-methanol mixture (water : methanol = 1:1), and then vacuum drying of the resulting crystals.

[0013] By this means it is easily possible to obtain extremely highly cyanoethylated pullulan of 95-100%, and preferably 98-100%, and more preferably 99-100% cyanoethyl substitution. The degree of cyanoethyl substitution can be calculated from the nitrogen content determined by the Kjeldahl method.

[0014] In general the dielectric constant increases as the degree of cyanoethylation becomes higher, and consequently highly cyanoethylated pullulan obtained by the present invention has a high dielectric constant of 24-26, making it ideal for use as a binder for the fluorescent layer and a binder for the insulating layer of an EL element.

[0015] The present invention is explained in concrete terms below by means of practical embodiments; however, the present invention is not restricted to these practical embodiments.

[0016]

**[Embodiments]**

Embodiment 1

Low cyanoethylated pullulan (CR-S, Shin-etsu Chemical; 85% cyanoethyl substitution) 1 part by weight was dissolved in acrylonitrile 7.5 parts by weight, and DBU 0.06 part by weight (0.3 equivalent) was added. After standing at room temperature (ca. 20°C) for ca. 10 days the solution was neutralized with acetic acid and the acrylonitrile was concentrated. The residue was dissolved in small quantity of acetone, and crystallized 3 times from a mixture of water and methanol (1:1). The crystals were vacuum dried, to give 0.98 part by weight of the intended product (yield 90.7%).

[0017] The infrared absorption (IR) spectrum of the resulting highly cyanoethylated pullulan is shown in Figure 1. A nitrile group peak can be seen at  $2150\text{ cm}^{-1}$ , but there is no visible absorption in the vicinity of  $3600\text{ cm}^{-1}$  due to hydroxyl groups or peaks at  $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  for amides or carboxylic acid (carbonyl groups) due to hydrolysis.

[0018]

N% 13.08 (cyanoethylation 100%)

Residual hydroxyl groups not detected (by acetylation)

Comparison Example 1

A mixture of acrylonitrile 7.5 parts by weight and acetone 7.5 parts by weight was added to a solution comprising pullulan (PF-20, Hayashibara Research) 1 part by weight and 5% aqueous sodium hydroxide 10 parts by weight, and reacted at room temperature (15-20°C) for 24 hours. After then neutralizing the reaction liquor by adding glacial acetic acid 0.75 parts by weight, it was poured and stirred into water to bring down the cyanoethylated pullulan. This was dissolved in acetone and purified by crystallization in water. This procedure was repeated once again, to obtain 15 parts by weight of white cyanoethylated pullulan.

[0019]

N% 12.0 (cyanoethyl substitution 85%)

Residual hydroxyl groups 0.45/mol (by acetylation)

Comparison Example 2

The reaction of Comparison Example 1 was repeated, with the reaction time being extended to 2 days. As in Comparison Example 1 the reaction liquor was neutralized and then stirred into water. The precipitate was insoluble in acetone, but soluble in a large volume of water. The precipitate was washed twice with a small quantity of water, and dried to obtain a colorless solid. Analysis of the IR absorption spectrum of this product showed a carbonyl group peak in the vicinity of  $1680\text{ cm}^{-1}$ . It appeared that due to the long reaction time the cyano groups had been hydrolysed to produce amide or carboxylic acid. This IR absorption spectrum is shown in Figure 2.

[0020] N% 12.0%

Thus, cyanoethylation is difficult by reaction in aqueous solution, even with a long reaction time, and in fact the dielectric constant is lowered because the cyanoethyl groups are hydrolysed.

[0021] The dielectric constants (1 kHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ) and dielectric loss tangents ( $\tan \delta$ ) of the cyanoethylated pullulans obtained in Embodiment 1 and Comparison Example 1 are shown in Table 1.

[0022]

[Table 1]

Table 1		
Cyanoethylated pullulan	Dielectric constant (1 kHz)	$\tan \delta$ (%)
Embodiment 1	26	5
Comparison 1	20	4

[0023] Making a dispersion type EL

139.2 g of powdered barium titanate (Fuji Titanium BT-100M) was dispersed as a high dielectric inorganic material by intensive mixing in 100 g aliquots of 30%



DMF solutions of the cyanoethylated pullulans of Embodiment 1 and Comparison Example 1 to give a uniform slurry constituting a high dielectric paste, which was spread onto a sheet of aluminum to form a reflective insulating layer of a dry thickness of 30  $\mu\text{m}$ .

[0024] Meanwhile, 98.4 g of powdered zinc sulfide (GTE Products, Sylvania 723) was intensively mixed as a fluorescent material with 100 g aliquots of the binder solutions above to give a uniform slurry constituting a fluorescent paste, which was coated onto the reflective insulating layer to form a fluorescent layer of a dry thickness of 42  $\mu\text{m}$ .

[0025] The laminates made by the series of processes above were cut to a size of 10 cm x 10 cm, fitted with lead terminals, and then dried.

[0026] Meanwhile transparent dielectric film of poly(ethylene terephthalate) with an ITO film formed on one surface was also cut to 10 cm x 10 cm, and after fitting lead terminals the ITO surface of the transparent dielectric film was laminated with the fluorescent layer of the aforementioned laminate by heating. Nylon film was then laminated to the surface of the backing electrode and the surface of the facing electrode, and then sealed around the entire circumference with poly(trifluorochloroethylene) film.

[0027] The intensity of light when a 100 V/400 Hz AC field was applied between the electrodes of the resulting EL elements, and the period of continuous illumination at from 20°C, 70% RH until the intensity decreased to half (intensity half life) are shown in Table 2.

[0028]

[Table 2]

Table 2

Cyanoethylated pullulan	Intensity ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	Intensity half life (hr)
Embodiment 1	97	2500
Comparison 1	73	1600

[0029]

**[Benefits of the invention]** Because highly cyanoethylated pullulan obtained by the method of the present invention has a high dielectric constant, when employed as the binder for the fluorescent paste for forming the fluorescent layer of an EL element and for the high dielectric paste for forming the insulating layer, it can confer high intensity on the EL element, and can also lengthen the life of the EL element.

**[Simplified explanation of the drawings]**

**[Figure 1]** is the IR absorption spectrum of the cyanoethylated pullulan of Embodiment 1, and

**[Figure 2]** is the IR absorption spectrum of the cyanoethylated pullulan of Comparison Example 2.

**[Figure 1]**

Figure 1

#

[y-axis] Transmittance (%)

[x-axis] Wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )

**[Figure 2]**

Figure 2

#

[y-axis] Transmittance (%)

[x-axis] Wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )

# Translator's Report/Comments

Your ref: 564

Your order of (date):

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended:

Page/side/line*	Comment
2/L/32	We have been unable to confirm the compound given phonetically as "cyanoethylated pobaru" (possibly - poval, poball, pobar, etc.)

\* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

## Letztes Exemplar

特開平5-25201

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>識別記号<sup>1</sup>

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 5 B 37/00

D 5615-4C

B 0 1 J 31/02

1 0 2

C 0 7 B 61/00

3 0 0

7-19-4H

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-186553

(22) 出願日 平成3年(1991)7月25日

(71) 出願人 000230652

日本化成株式会社

福島県いわき市小名浜字高山34番地

(72) 発明者 山浦 真生子

福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本  
化成株式会社研究所内

(72) 発明者 坂本 昭二

福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本  
化成株式会社研究所内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

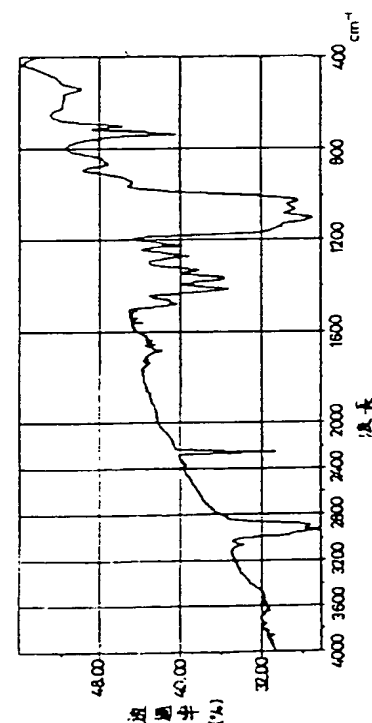
(54) 【発明の名称】 高シアノエチル化ブルランの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 シアノエチル化置換率50~90%のシアノエチル化ブルランを非水溶媒中で塩基触媒の存在下シアノエチル化し、従来法では困難であったシアノエチル化置換率95~100%の高シアノエチル化ブルランを製造する。

【効果】 高シアノエチル化ブルランは高誘電率を有し、E<sub>L</sub>素子用のバインダーとして使用するとき、高い輝度と長寿命を有するE<sub>L</sub>素子が得られる。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シアノエチル化置換率50～90%のシアノエチル化プルランを非水溶媒中で塩基触媒の存在下、その残存水酸基をシアノエチル化することを特徴とするシアノエチル化置換率95～100%の高シアノエチル化プルランの製造方法。

【請求項2】 非水溶媒がアクリロニトリル、塩基触媒が1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンである請求項1記載の高シアノエチル化プルランの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシアノエチル化置換率95～100%の高シアノエチル化プルランの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】分散型エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、一般にアルミニウム箔などを背面電極とし、この背面電極上に酸化チタンやチタン酸バリウム等の無機高誘電体粉末を有機高誘電体バインダーに分散させた反射絶縁体層を形成し、さらにその上に硫化亜鉛などの蛍光体粉末を有機高誘電体バインダーに分散させた発光層を形成し、最後にITO(酸化インジウムと酸化スズの混合物)等の透明電極を対電極として設置した構造を有し、両電極間に交流電極を印加することにより蛍光体が発光するものである。

【0003】尚、背面電極と透明電極の間に発光層のみを挟み込んだ形態の分散型EL素子も用いられる。

【0004】このようなEL素子に使用される蛍光体層や絶縁体層用のバインダーは高い誘電率をもつことが要求される。従来EL素子用バインダーとしてはシアノエチル化セルロース、シアノエチル化ポリアル、シアノエチル化ヒドロキシエチルセルロース、シアノエチル化プルラン、シアノエチル化スターチなどのシアノエチル化高分子誘電体が用いられている。この内、シアノエチル化プルランは耐熱性が高いので特に好ましく用いられる。これらのシアノエチル化高分子の製造方法としては米国特許3,161,539号、同第3,637,656号公報などに記載されているような水酸基をアルカリ存在下でアクリロニトリルと反応させる方法が一般的であり、またプルランのシアノエチル化方法としては特開昭56-8601号公報にプルランを水の存在下アルカリ触媒でアクリロニトリルと反応させる方法が開示されている。

【0005】しかし、これらの方法で具体的に開示されるシアノエチル化プルランはシアノエチル化置換率が最高でも90%程度であるため、誘電率が余り高くならず、高い輝度を要するEL素子のバインダーとしては不満足の場合があった。また残存水酸基が存在するため耐湿性が悪く、EL素子の寿命が短くなるという不利益もあった。

【0006】このためシアノエチル化プルランのシアノエチル化置換率を上げようとする試みがなされているが、アルカリ水溶液を用いるシアノエチル化では副反応としてシアノエチル基の加水分解(シアノエチル基がカルボン酸もしくはカルボン酸アミドに加水分解する)が進行し、100%シアノエチル化を達成することが出来なかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等はEL素子のバインダーとして使用する時、高い輝度を有し、寿命の長いEL素子を得ることのできる誘電率が高く、残存水酸基が極めて少ない高シアノエチル化プルランを製造すべく鋭意検討を行った。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の高シアノエチル化プルランの製造方法は、シアノエチル化置換率50～90%のシアノエチル化プルランを非水溶媒中で塩基触媒の存在下、残存水酸基をシアノエチル化することを特徴とするシアノエチル化置換率95～100%の高シアノエチル化プルランを得る方法である。

【0009】本発明の特色は非水溶媒中で塩基触媒の存在下でシアノエチル化を行うことであり、非水溶媒中ではシアノエチル基の加水分解のおそれがないため、長時間反応を行うことができ、このためシアノエチル化置換率が向上するものと考えられる。

【0010】本発明ではシアノエチル化置換率が50～90%のシアノエチル化プルランを原料として用いる。置換率が50%未満では反応が余りに長時間になりすぎて工業的に不利となる。原料のシアノエチル化プルランのシアノエチル化置換率はなるべく高い方が好ましいが90%以上のシアノエチル化プルランは従来の提案されている方法では入手が困難である。このようなシアノエチル化プルランは市販のものを用いても良いし、又通常の水溶媒中でプルランをアルカリ触媒の存在下シアノエチル化することにより製造される。例えば前記米国特許3,161,539号、3,637,656号、特開昭56-8601号公報の方法等が利用される。

【0011】非水溶媒としては、ジメチルホルムアミド、アセトン、ジクロロメタン、アセトニトリル等が用いられるが、アクリロニトリルを溶媒として兼用することもできる。塩基触媒としては有機塩基である1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]-オクタン(DBO)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-ノン-5エン(DBN)、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が用いられるが特にDBUが好ましい。有機塩基は溶媒に溶解するので反応し易く好ましく用いられるが無機塩基も使用することができる。

【0012】本発明のシアノエチル化プルランの製造方

3

4

シアノ  
基がカ  
れるが  
出来な

EL素子  
の寿命  
を、残存  
を製造

エチル  
50~90  
触媒の  
特徴と  
ノ、ノ

媒の存  
量中で  
長時間  
置換

1~90  
置換  
工業  
シア  
%以  
下方  
シブ  
媒  
に  
入  
る  
が

ミ  
用  
ニ  
ー  
3  
ノ

法は上述の低シアノエチル化ブルランを非水溶媒中に溶解もしくは分散させ、この溶媒中に有機塩基の存在下、アクリロニトリルを加え、好ましくは20~80℃で1日~10日間反応せしめる。非水溶媒はシアノエチル化ブルラン1重量部に対し好ましくは5~20重量部使用される。またシアノエチル化ブルラン1重量部に対しアクリロニトリル5~20重量部、有機塩基0.01~0.5当量使用することが好ましい。反応が終了した後、反応液を適当な酸を用いて中和した後、溶媒を濃縮し、濃縮物をアセトンで溶解、水-メタノール混合液（水：メタノール=1：1）で晶析することを3回以上繰返した後、得られた晶出物を真空乾燥する。

【0013】このようにしてシアノエチル化置換率が95~100%好ましくは98~100%、更に好ましくは99~100%の極めてシアノエチル化の高いシアノエチル化ブルランを容易に得ることができる。シアノエチル化置換率はケルダール法により窒素含量を測定し、この値から換算して求めた。

【0014】一般に誘電率はシアノエチル化ブルランのシアノエチル化率が高くなるに従い高くなるため、本発明によって得られた高シアノエチル化ブルランは誘電率が24~26と高く、EL素子蛍光体層用バインダーや絶縁体層用バインダーとして好適に用いられる。

【0015】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0016】

【実施例】

実施例1

低シアノエチル化ブルラン（CR-S、信越化学製、シアノエチル化置換率85%）1重量部をアクリロニトリル7.5重量部に溶解し、DBU0.06重量部（0.3当量）を加えた。室温（約20℃）にて約10日間放置したのち、酢酸で中和しアクリロニトリルを濃縮した。残渣を少量のアセトンに溶かし、（水：メタノール1：1）混合液で晶出することを3回くり返した。晶出物を真空乾燥し、目的物0.98重量部（収率90.7%）を得た。

【0017】得られた高シアノエチル化ブルランの赤外吸収スペクトルを図1に示す。2150cm<sup>-1</sup>にニトリル基の\*

\*ピークがみられ、3600cm<sup>-1</sup>付近の水酸基の吸収と加水分解によるアミド、もしくはカルボン酸（カルボニル基）のピーク1600~1650cm<sup>-1</sup>はみられない。

【0018】

N% 13.08（シアノエチル化率100%）

残存水酸基 未検出（アセチル化法による）

比較例1

ブルラン（PF-20 林原研究所製）1重量部及び5%水酸化ナトリウム水溶液10重量部から成る溶液にアクリロニトリル7.5重量部とアセトン7.5重量部の混合物を加え、室温（15~20℃）で24時間反応させた。次にこの反応液に氷酢酸0.75重量部を加えて中和後、水中に攪拌しながら注ぎ、シアノエチル化ブルランを析出させた。これをアセトンに溶解させて水中で晶出により精製した。この操作をさらにもう一度くりかえし、白色のシアノエチル化ブルラン15重量部が得られた。

【0019】

N% 12.0（シアノエチル化置換率85%）

残存水酸基 0.45個/分子（アセチル化法による）

比較例2

比較例1と同じ方法により反応時間をさらに延長し、2日間反応を行った。比較例1と同様に反応液を中和後水中に攪拌しながら水中に注いだ。析出物をアセトンに不溶で大量の水に可溶であった。析出物を少量の水で2回洗浄し、乾燥すると、無色の固体が得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析から1680cm<sup>-1</sup>付近にカルボニル基のピークが見られた。長時間の反応により、シアノ基が加水分解して、アミドもしくはカルボン酸が生成したものと考えられる。この赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

【0020】N% 12.0%

このように水溶液の反応では長時間反応してもシアノエチル化は行われ難く、逆にシアノエチル基が加水分解するため、却って誘電率が低下する。

【0021】実施例1及び比較例1で得られたシアノエチル化ブルランの誘電率（25℃、1KHz）及び誘電正接（tanδ）を第1表に示す。

【0022】

【表1】

第1表

シアノエチル化 ブルラン	誘電率(1KHz)	tanδ(%)
実施例1	26	5
比較例1	20	4

【0023】分散型ELの製造

50 実施例1及び比較例1の各シアノエチル化ブルランの30

%DMF溶液 100gに無機高誘電体としてのチタン酸バリウム（富士チタン社製BT-100M）の粉末 139.2gを混練分散させ均一スラリーとし高誘電体ペーストを作製しアルミニウム板に塗布して乾燥膜厚30 $\mu$ mの反射絶縁体を形成した。

【0024】一方上記バインダー溶液 100gに蛍光体として硫化亜鉛（GTEプロダクツ社製シルバニア723）の粉末98.4gと混練させ均一スラリーとして蛍光体ペーストを作製し反射絶縁体層上に塗布して乾燥膜厚42 $\mu$ mの発光層を形成した。

【0025】以上の一連の工程によって作製された積層物は10cm $\times$ 10cmの大きさに裁断され、リード端子を取付けた後、乾燥させた。

【0026】一方、ポリエチレンテレフタレートの片面\*

\*にITO膜を形成した透明導電性フィルムを同じく10cm $\times$ 10cmの大きさに切り、リード端子を取り付けた後に前述の積層物の発光層と透明導電性フィルムのITO面とを加熱、ラミネートした。その後背面電極の表面及び前面電極の表面に対し、それぞれナイロンフィルムが積層され、更にポリ三フッ化塩化エチレンフィルムで全周が囲まれ、封止された。

【0027】得られたEL素子の両電極間に100V $\cdot$ 400Hzの交流電場を印加した時の輝度及び20 $^{\circ}$ C $\sim$ 70%RHの環境条件下で点灯し続けた時輝度が半減する迄の時間（輝度半減時間）を第2表に示した。

【0028】

【表2】

第2表

シアノエチル化 プルラン	輝度(cd/m <sup>2</sup> )	輝度半減時間 (時間)
実施例1	97	2500
比較例1	73	1600

【0029】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られた高シアノエチル化プルランは誘電率が高いため、EL素子の発光層形成用蛍光体ペースト及び絶縁体層形成用高誘電体ペーストのバインダーとして使用する時、EL素子に高い輝度を与えることができ、また残存水酸基が極めて少ないため耐湿性に富み、EL素子の寿命を長くするこ

とができる。

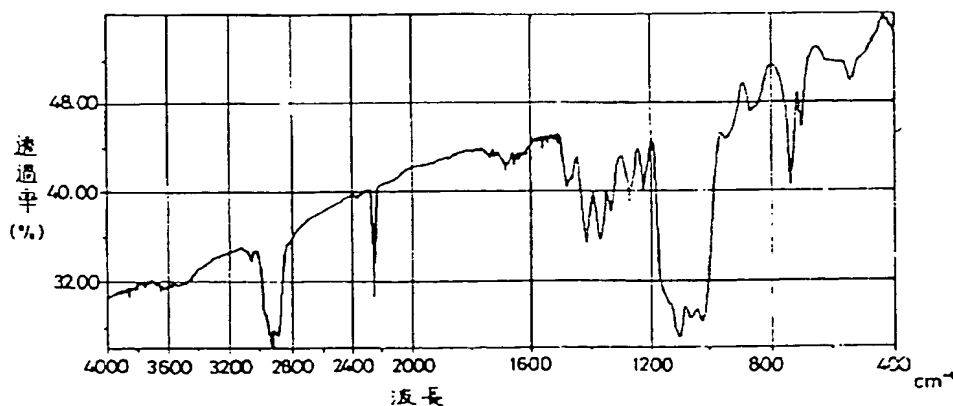
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のシアノエチル化プルランの赤外吸収スペクトル

【図2】比較例2のシアノエチル化プルランの赤外吸収スペクトル

【図1】

図1

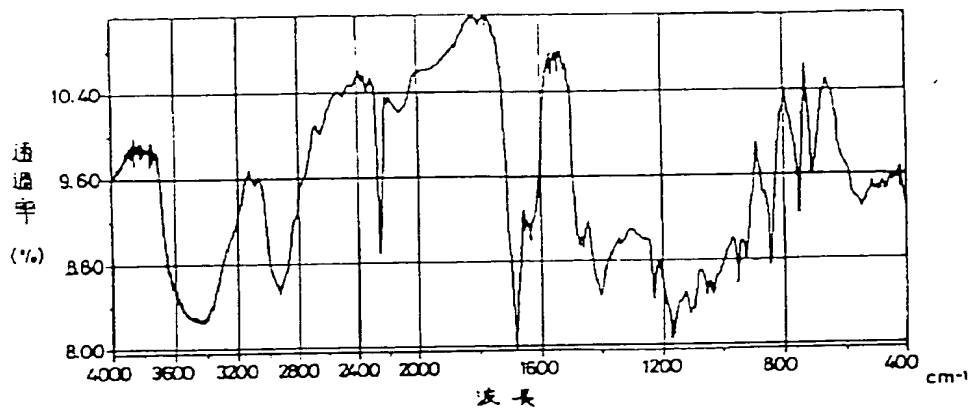


・ < 10cm  
後に前  
・ O面と  
及び前  
が積層  
と周が

・ -40  
6RH  
>時間

【図2】

図 2



収

収